

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

BA

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



N° 788.756

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

Classif. Internat.: C 07 d / A 01 a

Mis en lecture le: 13-3-1973

Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention:

Vu le procès-verbal dressé le 13 septembre 1972 à 15 h -
au Service de la Propriété Industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite: THE DOW CHEMICAL COMPANY,
Midland, Michigan (États-Unis d'Amérique),

repr. par les Bureaux Vander Haeghen à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Acides 4-amino-3,5-dihalo-6-alkylpicoliniques
substitués,

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet,
non encore accordée à ce jour, déposée aux États-Unis
d'Amérique le 2 août 1971, n° 168 349 au nom de Mr. R.E.
Sigterink dont elle est l'ayant droit.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 13 mars 1973

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

Le Directeur Général,

R. RAUX

1. 38

1973 - Imp. B. Heyvaert & Fils

15589/16192-7

DESCRIPTION

B 59 560 DG

jointe à une demande de

BREVET BELGE

déposée par

la société dite :

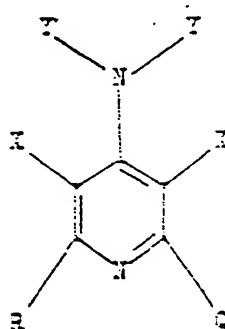
THE DOW CHEMICAL COMPANY

ayant pour objet: Acides 4-amino-3,5-dihalo-6-alkylpicoliniques
substitués.

Qualification proposée: BREVET D'INVENTION

Il est signalé à toutes fins utiles qu'une demande de brevet
correspondant a été déposée aux Etats-Unis d'Amérique le
2 août 1971 sous le n° 168 349 au nom de R.H. RIGTERINK

La présente invention concerne des acides
4-amino-3,3-dihalo-6-alkylpicoliniques substitués corres-
pondant à la formule :



(I)

dans laquelle R représente un groupe alkyle de 1 à 4 at-
omes de carbone; Q représente un groupe acide carboxylique
de la formule $-COOH$ et les sels d'addition avec un acide;
un groupe acide carboxylique substitué de la formule $-COOR'$
et les sels d'addition avec un acide, où R' est un groupe
alkyle de 1 à 4 atomes de carbone; ou un sel d'acide car-
boxylique de la formule $-COOM$, où M représente un métal
alcalin, un métal alcalino-terreux, le cuivre, le fer, le
zinc, le cobalt, le nickel, un groupe ammonium et ammonium
substitué comportant un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes
de carbone, chacun des X représente indépendamment un atome
de chlore, de brome, de fluor ou d'iode; et chacun des Y
représente indépendamment de l'hydrogène ou un groupe al-
kyle de 1 à 4 atomes de carbone.

Les composés de la formule I ci-dessus sont des herbicides sélectivement actifs contre des espèces de plantes non désirables, en présence de certaines cultures de plantes recherchées, aussi bien aux étapes de prégermination que de postgermination. Les composés dans lesquels R est un groupe alkyle de 1 ou 2 atomes de carbone forment une classe préférée de composés. Une autre classe préférée est faite des composés dans lesquels R est un groupe alkyle de 1 ou 2 atomes de carbone et chacun des X est du chlore ou du brome.

Tel qu'utilisé dans le présent mémoire, le terme "alkyle" désigne des radicaux aliphatiques monovalents saturés comprenant des radicaux à chaîne droite et ramifiée contenant 1 à 4 atomes de carbone, comme illustré par des radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, sec-butyle ou tert-butyle. Les expressions "métal alcalin" et "métal alcalino-terreux" sont employées pour désigner des métaux tels que le sodium, le potassium, le lithium, le magnésium, le calcium, ou analogues. Le terme "halo" tel qu'utilisé dans le présent mémoire désigne un atome de chlore, de brome, de fluor ou d'iode.

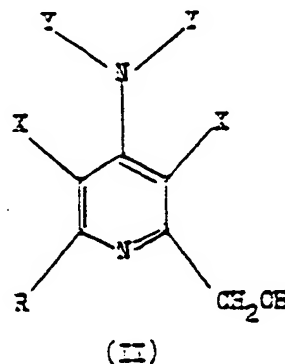
L'expression "sel d'addition avec un acide" telle qu'employée dans le présent mémoire désigne des sels d'addition des acides picoliniques substitués dans lesquels Q est un groupe $-COCH_2$ ou $-COOR'$, avec un acide tel que, par exemple, l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide iodhydrique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide nitrique, l'acide dichloracétique, l'acide trichloracétique, l'acide 2,2-dichloropropionique, ou analogues.

Dans le présent mémoire, les sels d'ammonium substitués comprennent, par exemple, les sels de méthylammonium, triméthylammonium, diméthylammonium, éthylammonium, diéthylammonium, triéthylammonium, n-propylammonium, tétraméthylammonium, et analogues.

Pour des raisons de commodité de description, les composés entrant dans le cadre de la formule ci-dessus, tels que définis ci-dessus, seront, dans la suite du présent mémoire, désignés comme "acides picoliniques substitués".

Les acides picoliniques substitués suivant l'invention sont généralement des solides cristallins ou des liquides présentant des degrés variables de solubilité dans l'eau et dans beaucoup de solvants organiques courants tels que, par exemple, l'acétone, le benzène, les xylènes, l'éthanol, l'isopropanol, ou analogues. Les composés de l'invention sont sélectivement actifs comme herbicides à de faibles taux d'application.

Les produits de l'invention qui sont des acides libres, c'est-à-dire, des composés dans lesquels Q est un radical $-COCH$, sont préparés en faisant réagir une pyridine substituée de façon appropriée, de la formule :



dans laquelle R, X et Y sont comme définis plus haut, avec du permanganate de potassium dans de l'hydroxyde de sodium aqueux. Dans la réaction qui s'ensuit, il se forme l'acide picolinique substitué libre recherché et du MnO_2 insoluble comme sous-produit. La proportion exacte de chacun des réactifs employés n'est pas critique. Cependant, il est souhaitable que le permanganate de potassium et l'hydroxyde de sodium soient employés en léger excès molaire.

Ordinairement, dans la mise en oeuvre de la réaction, la pyridine substituée appropriée de la formule II est mélangée avec de l'hydroxyde de sodium aqueux et le permanganate de potassium est ajouté par fractions, en agitant, en une période de 5 à 10 minutes. La réaction a lieu avec dégagement de chaleur et le mélange de réaction résultant atteint des températures de 40 à 60°C après une période de 10 à 15 minutes. Le mélange de réaction est ensuite commodément chauffé à la température de reflux pendant une période de 15 à 60 minutes. A la fin de cette période, le mélange de réaction est refroidi et filtré et le précipité obtenu est lavé avec de l'eau. L'eau de lavage est réunie au filtrat et le total de la solution est acidifié à un pH de 3 à 4 au moyen d'un acide approprié tel que, par exemple, l'acide chlorhydrique concentré, et il est refroidi. Le précipité qui s'est formé suite à l'acidification et au refroidissement est récupéré par filtration, lavé avec de l'eau et séché.

Les acides picoliniques substitués qui sont des esters, c'est-à-dire, des composés dans lesquels Q est un radical $-COOR'$, peuvent être préparés en faisant réagir

à l'acide picolinique.

ceux des acides picoliniques substitués dans lesquels Q est un radical $-COOH$ avec un composé hydroxylé approprié de la formule $R'OH$. Des composés hydroxylés appropriés comprennent le méthanol, l'isopropanol, le sec-butanol, et analogues. Les esters sont aisément préparés en réunissant et mélangeant l'acide et l'alcool en présence d'un catalyseur acide, grâce à quoi la réaction a lieu avec la formation de l'ester picolinique substitué recherché. De l'acide chlorhydrique gazeux est commodément employé comme catalyseur, bien que d'autres acides tels que, par exemple, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide p-toluènesulfonique, ou analogues, puissent être ajoutés en proportions catalytiques au mélange de réaction. La réaction a généralement lieu dans un domaine de température allant de 10 à 150°C ou la température correspondant au point d'ébullition de l'alcool. Les proportions des réactifs ne sont pas critiques mais la réaction est facilitée par l'emploi d'un excès d'alcool. La durée n'est pas critique et dépend dans une certaine mesure de la température de réaction. A l'achèvement de la réaction, l'alcool n'ayant pas réagi est chassé par évaporation et l'ester picolinique substitué recherché est récupéré par des procédés classiques.

Les esters suivant l'invention dérivant d'alcanols inférieurs de la formule $R'OH$ peuvent être préparés par un autre procédé dans lequel le composé pyridique substitué approprié, un alcanol inférieur approprié et de l'eau sont mis à réagir en présence de nitrate d'argent pour obtenir l'ester recherché et du chlorure d'argent ainsi

que de l'acide nitrique comme sous-produits. Pour que cette réaction se déroule de façon satisfaisante, le groupe 4-amino doit de préférence être un groupe amino substitué. Les proportions exactes des réactifs ne sont pas critiques, cependant, il est souhaitable que l'alcool, l'eau et le nitrate d'argent soient employés en excès molaire. On procède commodément à la réaction à la température du reflux du mélange de réaction pendant une durée suffisante pour conduire la réaction à l'achèvement, ce qui peut être déterminé par la cessation de la formation de précipité de chlorure d'argent.

Dans la réalisation de la réaction, la pyridine substituée appropriée et l'excès molaire de nitrate d'argent, l'alcool inférieur et l'eau sont chauffés ensemble jusqu'à cessation apparente de la réaction, comme déterminé par la formation de chlorure d'argent. Ensuite, de l'acide chlorhydrique concentré est ajouté par fractions au mélange de réaction pour précipiter le nitrate d'argent n'ayant pas réagi comme chlorure d'argent. Le chlorure d'argent précipité est séparé par filtration et le filtrat est évaporé, avec ou sans chauffage sous pression atmosphérique ou sous pression réduite, pour obtenir l'ester recherché. Ce dernier peut être purifié, si on le souhaite, par des procédés classiques.

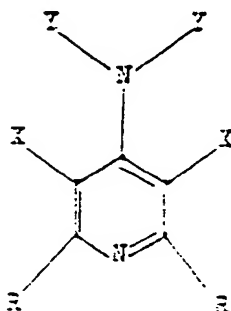
Les produits de l'invention qui sont des sels, c'est-à-dire, ceux dans lesquels Q est un radical -CCOM, peuvent être préparés par la réaction de l'acide picolinique substitué approprié avec le métal approprié, de l'hydroxyde d'ammonium ou d'ammonium substitué. Dans la mise

en oeuvre de la réaction, des proportions sensiblement équivalentes de l'acide et de la base sont réunies et mélangées dans un solvant approprié tel qu'un mélange alcool-eau, grâce à quoi une réaction a lieu avec formation du sel recherché et d'eau comme sous-produit. Le sel peut ou non être soluble dans le milieu de réaction. S'il est insoluble, il peut être récupéré par filtration; s'il est soluble, il peut être récupéré en chassant le solvant et l'eau par évaporation. Si on le souhaite, le sel peut être purifié par des procédés classiques.

Les sels de métaux formant des hydroxydes difficilement solubles, comme le cuivre, peuvent être préparés par un autre procédé dans lequel un sel de métal alcalin de l'acide picolinique substitué est mis à réagir avec un sel soluble d'acide minéral du métal en question, comme un chlorure ou un nitrate, pour obtenir les sels métalliques en question de l'acide picolinique substitué. Dans une telle préparation, des proportions sensiblement équivalentes du dérivé picolinique substitué de métal alcalin et du sel métallique en question d'acide minéral sont réunies et agitées dans de l'eau ou dans un mélange eau-alcool comme solvant à température ambiante ou en chauffant doucement pendant de 0,5 à plusieurs heures, grâce à quoi le sel métallique recherché de l'acide picolinique substitué précipite habituellement dans le mélange de réaction. Ce sel peut être récupéré par filtration et être purifié, si on le souhaite, par des procédés classiques.

Suivant d'autres procédés, les acides picoliniques substitués dans lesquels Q est un radical $-COOH$ peu-

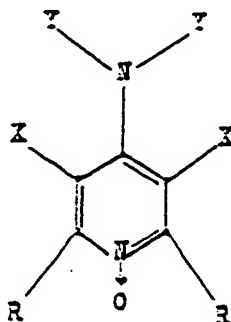
vent être préparés en faisant réagir un composé pyridique substitué approprié de la formule :



(A)

dans laquelle X, R et Y sont comme définis plus haut, avec de l'hydroxyde de sodium aqueux et du permanganate de potassium. On procède à la réaction suivant les procédés décrits plus haut relativement à la préparation des acides libres, sauf que le chauffage au reflux est poursuivi pendant une période de 1 à 3 heures. A l'achèvement de la réaction, l'acide picolinique substitué recherché est récupéré par des procédés classiques, comme décrit plus haut.

Les composés pyridiques substitués de la formule II qui sont employés comme matières premières dans la préparation des acides picoliniques substitués libres suivant l'invention peuvent être préparés en chauffant des 1-oxydes de 4-amino-3,5-dihalo-2,6-dialkylpyridine substitués de façon appropriée, de la formule :



(III)

dans laquelle R, X et Y sont comme définis plus haut, avec de l'anhydride acétique au reflux. Par exemple, le 4-amino-3,5-dichloro-6-méthyl-2-pyridineméthanol est préparé en chauffant un mélange de réaction de 1-oxyde de 4-amino-3,5-dichloro-2,5-lutidine (26,5 g ; 0,15 mole) dans 200 ml d'anhydride acétique au reflux pendant environ 30 minutes. Suite à l'achèvement de la réaction, la distillation du mélange de réaction sous vide permet d'éliminer l'excès d'anhydride acétique et l'acide acétique formé comme sous-produit et donne un résidu huileux qui est mélangé avec une solution d'hydroxyde de potassium (57,5 g ; 0,66 mole de KOH dans 250 ml d'eau). Le mélange résultant est chauffé au reflux, en agitant, pendant environ 15 minutes et on refroidit dans un bain de glace pour précipiter le produit. Le mélange de réaction est filtré et la matière solide obtenue est lavée avec de l'eau et d'autres solvants appropriés pour obtenir un produit purifié fondant à 117-120°C.

Le 4-amino-3,5-dichloro-6-éthyl-2-pyridineméthanol est préparé de façon similaire en ajoutant, par fractions, du 1-oxyde de 4-amino-3,5-dichloro-6-éthyl-2-picoline (10,5 g ; 0,05 mole) à 100 ml d'anhydride acétique chauffé à 100°C. La réaction a lieu avec dégagement de chaleur, le mélange de réaction étant agité à des températures comprises entre 100 et 110°C pendant environ 0,5 heure. Le mélange de réaction est ensuite refroidi et soumis à une distillation sous vide. On obtient un résidu visqueux brun foncé qui cristallise au repos. Ce résidu est introduit dans une solution d'hydroxyde de sodium dans

de l'eau et le mélange résultant est chauffé au reflux pendant environ 15 minutes. Après que le mélange de réaction s'est refroidi à environ 20°C, on ajoute, en agitant, 100 ml de CHCl_3 . La couche aqueuse est séparée et extraite avec deux fractions de 50 ml de CHCl_3 . Les extraits sont réunis et le mélange est évaporé à sec. Le solide cristallin brun foncé récupéré comme résultat de ces opérations est mélangé avec 15 ml de toluène et est chauffé à l'ébullition. La solution brun foncé résultante est refroidie dans un bain de glace et est ensuite filtrée avec succion. La matière solide obtenue est lavée avec du toluène froid et est séchée. Le 4-amino-3,5-dichloro-6-éthyl-2-pyridine-méthanol recherché est obtenu comme solide brun clair.

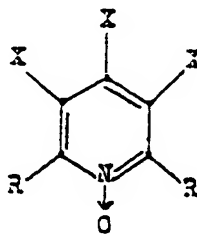
Analyse :

Calculé pour : $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$: C 45,46 ; H 4,56 ; N 12,67

Trouvé : C 45,55 ; H 4,50 ; N 12,40

D'autres matières premières pyridiques substituées représentatives employées suivant l'invention peuvent être obtenues par des procédés similaires à partir des composés correspondants de la formule III portant les divers substituants amino, halo et alkyle nécessaires.

Les composés de la formule III employés comme indiqué plus haut dans le présent mémoire sont généralement préparés en faisant réagir un composé de la formule :



(IV)

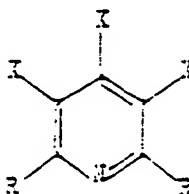
dans laquelle X et R sont comme définis plus haut, avec de l'ammoniaque aqueuse ou une autre mono- ou dialkylamine appropriée telle que, par exemple, l'éthylamine, la n-propylamine, l'isobutylamine, la sec-butylamine, la diéthylamine, la diisopropylamine, la di-n-butylamine, l'éthylméthylamine, la N-méthyl-sec-butylamine, ou analogues. Comme les bases azotées sont généralement des gaz ou des amines à bas points d'ébullition, on procède généralement à la réaction dans des récipients fermés sous pression autogène. A la fin de la période de réaction, le 1-oxyle de 4-amino-3,5-dichloro-2,6-lutidine recherché est récupéré par des procédés classiques.

Dans une opération spécifique, du 1-oxyle de 4-amino-3,5-dichloro-2,6-lutidine est préparé par chauffage d'un mélange de réaction fait de 1-oxyle de 3,4,5-trichloro-2,6-lutidine (20 g ; 0,09 mole), de chlorure cuivreux (2,0 g) et de 200 ml de NH_3 aqueuse à 28 % dans un autoclave en acier inoxydable, sous pression autogène, à des températures de 155-160°C pendant environ 3,5 heures. Lorsque la période de réaction s'est écoulée, le mélange de réaction est refroidi et est concentré au bain de vapeur jusqu'à ce qu'on obtienne une importante quantité de cristaux. Le précipité, représentant le produit recherché, est récupéré par filtration, lavé avec de l'eau froide et séché pour obtenir un solide brun foncé fondant à 205-207°C.

En faisant varier les restes X et R et l'amine utilisée comme réactif, d'autres composés demandés de la formule III sont préparés de façon similaire d'après les

procédés qui précèdent.

Les composés de la formule IV employés directement plus haut sont préparés par chauffage des composés correspondants de la formule :



(7)

dans laquelle X et R sont comme définis plus haut, avec de l'acide acétique et de l'acide peroxyacétique. Dans un exemple représentatif, de la 3,4,5-trichloro-2,6-lutidine (52,1 g ; 0,25 mole) est mise en suspension dans 200 ml d'acide acétique et de l'acide peroxyacétique à 40 % (40 g) est ajouté en agitant et le mélange résultant est chauffé à 70-80°C pendant environ 2 heures. Après refroidissement, le mélange de réaction est introduit dans 500 ml d'eau et on refroidit dans un bain glace-eau. Le précipité, représentant le 1-oxyde de 3,4,5-trichloro-2,6-lutidine recherché est récupéré, lavé avec de l'eau et séché pour obtenir le produit purifié fondant à 152-156°C.

Les composés de la formule 7 employés dans la réaction directement plus haut peuvent être préparés par chauffage des 3,5-dihalo-2,6-dialkyl-4-pyridinolés correspondants avec un dihalogénure de l'acide phénylphosphonique ou du POCl_3 . Par exemple, la 3,4,5-trichloro-2,6-lutidine est préparée par chauffage d'un mélange de réaction de dichlorure de l'acide phénylphosphonique (500 g ;

2,56 moles) et de 3,5-dichloro-2,6-diméthyl-4-pyridinol (165 g ; 0,55 mole) à des températures de 130-140°C pendant environ 2 à 3 heures. Suite à l'achèvement de la réaction, le mélange de réaction est neutralisé avec de la soude caustique et est refroidi. Le précipité résultant est récupéré, lavé avec de l'eau et séché pour obtenir le produit recherché fondant à 76-80°C.

Les 3,5-dihalo-2,6-alkyl-4-pyridinols employés plus haut peuvent être préparés d'après des procédés connus ou analogues indiqués dans la technique. Voir, par exemple, les brevets des E.U.A. n° 3.246.001 et 3.426.035.

Dans les autres procédés possibles, les composés de la formule I sont préparés en faisant réagir un composé substitué de façon appropriée de la formule V avec de l'ammoniaque aqueuse à 28 % suivant des procédés analogues à ceux indiqués pour la préparation des composés de la formule III.

Les produits suivant l'invention conviennent à des utilisations comme herbicides sélectifs. Pour de telles utilisations, on peut utiliser la substance non modifiée. Cependant, la présente invention englobe également l'utilisation d'un ou de plusieurs des composés dans une préparation. Ainsi, par exemple, un composé peut être dispersé sur un solide finement divisé et être employé comme poudre à poudrer. De même, les composés ou une composition solide comprenant le composé peuvent être dispersés dans de l'eau, typiquement, à l'aide d'un agent mouillant et la suspension aqueuse résultante être employée comme produit à pulvériser. Dans d'autres procédés, le composé peut être employé

comme constituant de compositions liquides organiques, d'émulsions des types huile dans l'eau et eau dans l'huile, ou de dispersions aqueuses, avec ou sans addition d'agents mouillants, dispersants ou émulsifiants.

La concentration exacte du constituant toxique à employer dans les compositions de traitement peut varier et dépend non seulement du composé particulier employé mais également du type particulier de protection qu'on recherche (par exemple, destruction des mauvaises herbes avant ou après la germination) et des cultures de plantes particulières à protéger. La concentration des substances toxiques dans les compositions liquides va généralement de 1,0 à 50 % en poids. Des concentrations s'élevant jusqu'à environ 95 % en poids sont souvent employées. Dans des préparations de poudres à poudrer ou sèches, la concentration de la substance toxique peut aller de 1,0 à 10 % en poids; cependant, des concentrations s'élevant jusqu'à environ 95 % en poids sont souvent commodément employées. Dans des compositions à employer comme concentrés, la substance toxique peut être présente à une concentration allant de 5 à 98 % en poids.

Dans des opérations représentatives précédant la germination, l'acide 4-amino-3,5-dichloro-6-méthylpicolinique donne une destruction complète ou sensiblement complète du liseron, de l'amarante, de l'ambrosie, de la moutarde des champs, de la digitale et de la setaie; l'acide 4-amino-3,5-dichloro-6-éthylpicolinique donne une destruction complète ou sensiblement complète du liseron, de l'ambrosie et du sorghum; l'acide 4-amino-3,5-

dibromo-6-méthylpicolinique donne une destruction complète ou sensiblement complète des amarantes lorsque les graines de telles espèces sont mises en contact avec des compositions contenant les composés précités à des doses de 0,56 kg/ha, tandis que des graines de maïs mises en contact de façon similaire ne sont pas affectées et germent normalement.

Dans d'autres opérations représentatives réalisées après germination, l'acide 4-amino-3,5-dichloro-6-méthylpicolinique donne une destruction complète ou sensiblement complète du liseron, de l'amarante, de l'ambrosie, de la moutarde des champs, du sorgho et de la sétaire lorsque de telles espèces de plantes sont soumises à une pulvérisation jusqu'au point d'écoulement avec des compositions contenant le composé précité à une concentration de 375 parties par million en poids, tandis que des plants de maïs mis en contact de façon similaire croissent sans laisser apparaître d'altération notable.

Dans d'autres opérations en postémergence, l'acide 4-amino-3,5-dichloro-6-éthylpicolinique donne une destruction complète ou sensiblement complète du liseron, de l'amarante, de la moutarde des champs et de la sétaire, tandis que l'acide 4-amino-3,5-dibromo-6-méthylpicolinique donne une destruction complète ou sensiblement complète du liseron et de l'amarante lorsque de telles espèces de plantes sont soumises à une pulvérisation jusqu'au ruissellement avec des compositions contenant les composés précités à des concentrations de 250 parties par million en poids, tandis que des plants de maïs mis en contact de façon si-

nilaire croissent sans laisser apparaître d'altération notable.

Les exemples non limitatifs qui suivent illustrent l'invention.

EXEMPLE 1

Du 4-amino-3,5-dichloro-6-méthyl-2-pyridineméthanol (23,5 g ; 0,11 mole) est introduit dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (12,5 g ; 0,15 mole d'hydroxyde de sodium à 50 % dans 220 ml d'eau), avec agitation. Du permanganate de potassium (24,5 g ; 0,15 mole) est ajouté par fractions à la solution résultante, avec agitation, en une période d'environ 5 minutes et le mélange de réaction résultant est laissé au repos à température ambiante. Après environ 15 minutes, la température du mélange de réaction est élevée d'environ 21°C à environ 57°C. Le mélange de réaction est ensuite chauffé au point d'ébullition sous reflux pendant une période d'environ 30 minutes, puis est refroidi et filtré. Le gâteau ainsi obtenu est lavé avec de l'eau, l'eau de lavage est réunie avec le filtrat et la solution totale est acidifiée à l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à un pH d'environ 3,0 puis est refroidi dans un bain glace-eau. Le précipité formé après acidification et refroidissement est récupéré par filtration, lavé avec de l'eau et séché. L'acide 4-amino-3,5-dichloro-6-méthylpicolinique recherché est obtenu comme solide cristallin havane clair fondant à 177°C avec décomposition. Sa structure est confirmée par des analyses infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

EXEMPLE 2

Du 4-amino-3,5-dichloro-6-éthyl-2-pyridine-méthanol (3,9 g ; 0,018 mole) ; de l'hydroxyde de sodium à 50 % (2,0 g ; 0,025 mole) ; de l'eau (75 ml) ; et du permanganate de potassium (3,9 g ; 0,024 mole) sont introduits dans un ballon de réaction de 250 ml à trois tubulures équipé d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant à reflux. Le mélange de réaction est agité, sa température s'élevant d'environ 21°C à environ 29°C en une période d'environ 20 minutes. Le mélange de réaction est ensuite chauffé au reflux, sous agitation, pendant 1 heure. Le mélange de réaction est ensuite refroidi et filtré pour en éliminer un précipité insoluble. Le filtrat ainsi obtenu est acidifié à l'acide chlorhydrique jusqu'à un pH d'environ 4,0 et est ensuite refroidi dans un bain de glace. La matière cristalline solide qui se forme lentement au cours du refroidissement est récupérée par filtration, lavée avec de l'eau froide et séchée. L'acide 4-amino-3,5-dichloro-6-éthylpicolinique dihydrate recherché est récupéré comme matière solide ayant un point de fusion de 157-159°C.

Analyse :

Calculé pour : $C_8H_9Cl_2N_2O_2 \cdot 2H_2O$: C 35,44 ; H 4,46 ; N 10,34

Trouvé : C 35,00 ; H 4,06 ; N 10,16

EXEMPLE 3

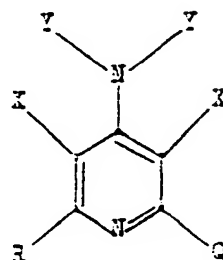
De la 4-amino-3,5-dichloro-2,6-lutidine (26 g ; 0,14 mole) est introduite dans une solution d'hydroxyde de sodium (11,2 g ; 0,14 mole) et de permanganate de potassium (44,2 g ; 0,28 mole) dans 500 ml d'eau. Le mélange de

réaction résultant est chauffé à la température d'ébullition, sous reflux, avec agitation pendant environ 2 heures. Après achèvement de la réaction, le mélange de réaction est filtré et le gâteau obtenu est lavé avec de l'eau. L'eau de lavage est réunie au filtrat et le tout est acidifié à l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à un pH d'environ 3,0 puis est refroidi. La solution limpide est ensuite concentrée par distillation sous vide jusqu'à ce que des cristaux se forment. La matière précipitée est récupérée par filtration, lavée avec de l'eau froide et séchée. Des analyses infrarouge et par spectroscopie de masse indiquent que le produit est un mélange d'acide 4-amino-3,5-dichloro-2,6-dicarboxylique (constituant principal) et d'acide 4-amino-3,5-dichloro-6-méthylpicolinique (constituant mineur). Le produit recherché peut être séparé du mélange en employant des techniques classiques comme la chromatographie séparative, la cristallisation fractionnée, et analogues.

De façon similaire, de l'acide 4-amino-3,5-dibromo-6-méthylpicolinique dihydraté (point de fusion de 175-176°C) est préparé en faisant réagir du 4-amino-3,5-dibromo-6-méthylpyridineméthanol avec du permanganate de potassium.

REVENDICATIONS

1. Acides 4-amino-3,5-dihalo-6-alkylpicoliniques substitués correspondant à la formule :



dans laquelle R représente un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone; Q représente un groupe acide carboxylique de la formule $-COOH$, et les sels d'addition avec un acide; un groupe acide carboxylique substitué de la formule $-COOR'$, et les sels d'addition avec un acide, où R' est un groupe alkyle inférieur de 1 à 4 atomes de carbone; ou un sel d'acide carboxylique de la formule $-COOM$, où M représente un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, le cuivre, le fer, le zinc, le cobalt, le nickel, un groupe ammonium et ammonium substitué, ledit groupe ammonium substitué contenant un groupe alkyle inférieur de 1 à 4 atomes de carbone; chacun des X représente indépendamment un atome de chlore, de brome, de fluor ou d'iode; et chacun des Y représente indépendamment de l'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur de 1 à 4 atomes de carbone.

2. Composés suivant la revendication 1, caractérisés en ce que R représente un groupe alkyle inférieur ayant 1 ou 2 atomes de carbone.

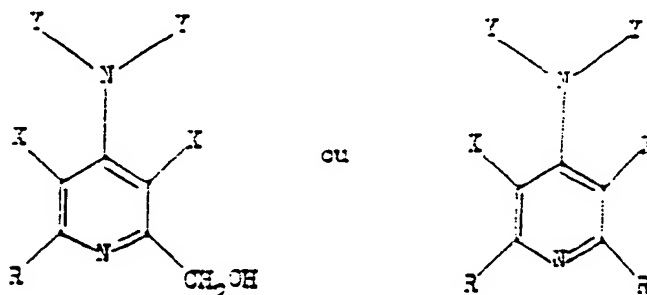
3. Composés suivant la revendication 1, caractérisés en ce que R représente un groupe alkyle inférieur ayant 1 ou 2 atomes de carbone, et chacun des X représente indépendamment un atome de brome ou de chlore.

4. Acide 4-amino-3,5-dichloro-6-méthylpicolinique.

5. Acide 4-amino-3,5-dibromo-6-méthylpicolinique.

6. Acide 4-amino-3,5-dichloro-6-éthylpicolinique.

7. Procédé de préparation d'acides 4-amino-3,5-dihalo-6-alkylpicoliniques substitués, suivant la revendication 1, dans lesquels Q est un groupe $-COCH_3$, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir une pyridine substituée correspondant à la formule :



dans laquelle R, X et Y sont comme définis dans la revendication 1, avec du permanganate de potassium en présence d'hydroxyde de sodium aqueux.

8. Compositions herbicides, caractérisées en ce qu'elles comprennent un composé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6 et un véhicule.

9. Compositions herbicides suivant la revendication 8, caractérisées en ce que le véhicule comprend un solide finement divisé.

10. Compositions herbicides suivant la revendication 8, caractérisées en ce que le véhicule comprend de l'eau et un agent mouillant.

13 septembre 1962
 J. P. Chabouat
 Compagnie
 Chimie
 139 rue de la République
 69001 Lyon